



MAILED 12 JAN 2004

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 OCT. 2003

#### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa  
N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



08 540 8 H / 210502

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

<b>INNOV 2002</b> <small>REPRISE DES PIÈCES</small> <b>DATE 75 INPI PARIS E</b> <b>LIEU 0213800</b> <small>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</small> <small>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI</small> <b>05 NOV. 2002</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH 109, boulevard Haussmann 75008 PARIS
<b>2 Vos références pour ce dossier (facultatif) B0453FR</b>		
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie
<b>2.1 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>
<i>Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		N° _____ Date _____
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Particules dissymétriques de taille nanométrique ou mésoscopique, et leur procédé de préparation.		
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		
Pays ou organisation Date _____ N° _____ Pays ou organisation Date _____ N° _____ Pays ou organisation Date _____ N° _____ <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>		
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b> <input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>		
Nom ou dénomination sociale CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE		
Prénoms Etablissement Public à caractère scientifique et technique		
Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		
Domicile ou siège Rue 3, rue Michel Ange Code postal et ville 75016 PARIS Pays FR FR		
Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		
<input type="checkbox"/> <b>S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b> <small>N° de télécopie (facultatif)</small> <small>Remplir impérativement la 2<sup>me</sup> page</small>		

BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉREQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

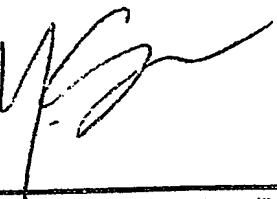
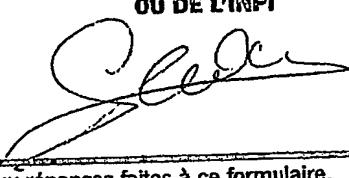
BR2

REPRISE DES PIÈCES  
DATE 27 NOV 2001  
75 INPI PARIS E

LIEU 0213800

N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210302

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	109, boulevard Haussmann
	Code postal et ville	75100 PARIS
	Pays	FR
N° de téléphone ( facultatif )		01 53 30 26 30
N° de télécopie ( facultatif )		01 53 30 26 39
Adresse électronique ( facultatif )		sueur@cabinet-sueur.fr
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt
		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		
Yvette SUEUR CPI 92-1232		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354\*03

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**



Page suite N° 1.../1...

5 NOV 2002

REPRISE DES PIÈCES

DATE 75 INPI PARIS E

LIEU

0213800

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 C W / 010702

<b>4. DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		B0453FR
<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>		
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		CPE LYON FORMATION CONTINUE ET RECHERCHE Société Anonyme
Domicile ou siège	Rue	43 bd du 11 novembre 1918
	Code postal et ville	16191101 VILLEURBANNE
	Pays	FR
Nationalité		FR
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
<b>5. DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		UNIVERSITE PAUL SABATIER Etablissement Public à caractère scientifique, culturel et professionnel
Domicile ou siège	Rue	118, route de Narbonne
	Code postal et ville	31062 TOULOUSE
	Pays	FR
Nationalité		FR
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
<b>6. SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		Yvette SUEUR CPI 92-1232 
		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 

La présente invention concerne des particules dissymétriques de taille nanométrique ou mésoscopique, comprenant une partie constituée par un matériau inorganique et une partie constituée par un matériau organique, ainsi qu'un 5 procédé pour leur préparation.

Il est connu de préparer des particules dissymétriques comprenant deux parties organiques par réaction de particules de latex (polystyrène) avec du styrène monomère en présence de divinylbenzène comme agent réticulant, de 2-2'-10 azobis-(2-méthylbutyronitrile) comme initiateur de polymérisation et de poly-N-vinyl pyrrolidone comme émulsifiant. Un tel procédé consiste ainsi à faire croître un polymère par voie radicalaire à partir d'une particule de latex préconstituée et gonflée par un mélange de monomères dans 15 des conditions telles que l'on favorise une séparation de phase du latex et du polymère formé. [Cf. H.R. Sheu, et al., J. of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry, Vol. 28, 653-667 (1990)].

Par WO 01/85324, on connaît la préparation de particules 20 solides à caractère amphiphile. Le procédé consiste à modifier partiellement la surface d'une particule minérale par des chaînes organiques à caractère hydrophobe. Le produit obtenu est une composition émulsifiante comprenant des particules minérales nanométriques ayant un cœur en 25 matière minérale et un revêtement organique hydrophobe sur une partie de sa surface, le revêtement hydrophobe étant obtenu notamment par liaison covalente à partir d'un composé comprenant une longue chaîne alkyle et un groupe silanol.

Le but de la présente invention est de fournir des 30 particules de dimensions nanométriques ou mésoscopiques comprenant une partie inorganique et une partie minérale. Par dimensions nanométriques, on entend des dimensions comprises entre 1 nm et 100 nm. Par dimensions mésoscopiques, on entend des dimensions comprises entre 100 nm et 1 µm.

35 Les particules selon la présente invention sont des particules dissymétriques de dimensions nanométriques ou mésoscopiques, ayant une partie inorganique constituée par

un matériau A et une partie organique constituée par un matériau B. Elles sont caractérisées en ce que :

- le matériau inorganique A est un oxyde métallique, un métal ou un chalcogénure métallique ;
- 5 - le matériau organique B est un polymère constitué par des unités récurrentes dérivées d'un composé vinylique ;
- la partie organique présente une forme substantiellement sphérique ;
- les deux parties sont liées par des interactions physico-10 chimiques ou covalentes ;
- la dimension de chacune des parties est entre 5 nm et 1  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 50 nm et 250 nm.

Le matériau inorganique A peut être un oxyde choisi par exemple parmi la silice, les oxydes de fer, les aluminosilicates (tels que par exemple les argiles et les zéolithes), le dioxyde de titane ou l'alumine. Le matériau A peut également être un métal, choisi par exemple parmi les métaux stables en milieu aqueux (par exemple l'or, l'argent et le palladium). Le matériau A peut être en outre un chalcogénure, choisi par exemple parmi le sulfure de cadmium, le sulfure d'or, le sulfure d'argent, le sulfure de plomb, le sélénure de cadmium, le sélénure d'or, le sélénure d'argent et le sélénure de plomb. Dans un mode de réalisation particulier, le matériau inorganique porte un groupe organique. Un tel groupe peut être choisi par exemple parmi les groupes alkyles, les fonctions amine, thiol ou nitrile.

Le polymère constituant le matériau organique B comprend des unités récurrentes  $-\text{CR}=\text{CR}'-$ , identiques ou différentes, dans lesquelles :

- 30 • R représente H ou un groupe alkyle
- R' représente H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un alkénylaryle, un groupe pyridyle, un groupe nitrile, un groupe  $-\text{COOR}''$  ou un groupe  $-\text{OC(O)R}''$  dans lesquels R'' est H, un alkyle ou un alkényle.

35 Lorsque R, R' ou R'' représente un groupe alkyle ou un groupe aryle, il peut porter un groupe fonctionnel, choisi par exemple parmi les halogénures et les groupes amino.

Le polymère constituant le matériau organique B peut être réticulé ou non réticulé.

La partie inorganique des particules dissymétriques de l'invention peut avoir une forme de sphère, d'ellipse, de disque, de plaquette ou de bâtonnet, alors que la partie organique a toujours une forme substantiellement sphérique. Dans un mode de réalisation préféré, la partie inorganique a une forme sphérique, et dans ce cas, les particules dissymétriques ont une forme d'haltère lorsque les parties organique et inorganique ont sensiblement la même dimension, ou une forme de bonhomme de neige si l'une des parties a une dimension nettement plus importante que l'autre. La forme des particules dissymétriques de l'invention peut être identifiée par diverses techniques de microscopie, notamment par microscopie électronique à transmission.

Le procédé d'obtention des particules est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) au cours d'une première étape, on modifie la surface de particules constituées par le matériau inorganique A à l'aide d'un agent de couplage C qui comprend une fonction  $F_C$  qui présente une affinité pour le polymère B ;

b) au cours d'une deuxième étape, on met en contact les particules inorganiques modifiées obtenues à la fin de l'étape a) avec le ou les précurseurs du polymère B, en présence d'un amorceur radicalaire et d'un agent tensio-actif en solution dans un solvant, dans des proportions qui correspondent à un rapport 1/1 entre le nombre de particules inorganiques et le nombre de nodules de polymère souhaité.

Si  $N_p$  désigne le nombre de germes de polymérisation, TA l'agent tensio-actif et I l'amorceur radicalaire, alors le nombre de germes de polymérisation peut être estimé en première approximation par la relation  $N_p \approx [TA]^{0,6} [I]^{0,4}$ . Pour chaque cas particulier, en fonction du nombre de particules A présentes dans le milieu réactionnel et de leur dimension, l'opérateur effectuera des essais préliminaires, à la portée de l'homme de métier, en faisant varier les concentrations de TA et de I, afin de déterminer les concentrations optimales.

La mise en œuvre des étapes a) et b) du procédé permet d'obtenir des particules dissymétriques sous forme d'une solution colloïdale dans un solvant. Les particules peuvent être récupérées sous forme de poudre par élimination du solvant, lorsque la partie organique de la particule est constituée par un polymère dont la température de transition vitreuse est supérieure à la température ambiante. Lorsque la température de transition du matériau n'est pas compatible avec la température requise pour le séchage, on peut récupérer les particules par lyophilisation.

Les particules inorganiques initiales de matériau A utilisées dans l'étape a) du procédé peuvent avoir une forme de sphère, d'ellipse, de disque, de plaquette ou de bâtonnet. La forme des particules utilisés se retrouve dans la partie inorganique des particules dissymétriques obtenues après le traitement de l'étape b).

Les particules inorganiques initiales sont utilisées de préférence pour l'étape a) sous forme d'une suspension colloïdale dont le taux de matière solide est entre 2 et 35% et dont le pH est ajusté de façon à permettre l'interaction avec l'agent de couplage C.

Les particules inorganiques A utilisées dans l'étape a) du procédé sont choisies en fonction du matériau souhaité pour la partie inorganique des particules dissymétriques que l'on veut préparer, étant entendu que le matériau de la particule initiale est identique au matériau de la partie inorganique de la particule dissymétrique.

Un cas particulièrement intéressant est constitué par l'utilisation de particules de silice ayant un diamètre d'environ 100 nm. De telles particules peuvent être obtenues par voie sol-gel, bien connue notamment sous le nom de procédé Stöber. Selon ce procédé, une solution hydroalcoolique basique est préparée par addition d'une solution aqueuse d'ammoniaque à un volume donné d'alcool, de préférence l'éthanol. Après homogénéisation, un précurseur de silice de type tétraalkoxysilane, de préférence le tétraéthoxysilane, est ajouté, et la réaction se produit pendant au moins 12

heures sous agitation modérée et en contrôlant la température.

L'étape a) peut être mise en œuvre de différentes manières.

5 Selon un premier mode de réalisation, on met en contact les particules inorganiques avec une macromolécule possédant une chaîne hydrophile terminée par une fonction polymérisable  $F_c$ , ladite macromolécule étant désignée ci-après par macromonomère, et on maintient le milieu réactionnel sous 10 agitation pendant une certaine durée. Comme exemples de macromonomères, on peut citer les poly(oxyde d'éthylène), les hydroxycelluloses, les poly(vinylpyrrolidone), les poly(acide acrylique) et les poly(alcool polyvinyle), lesdits composés portant la fonction  $F_c$  polymérisable par 15 voie radicalaire précitée. La fonction polymérisable  $F_c$  peut être par exemple un groupe vinyle, un groupe méthacrylate ou un groupe allyle. Lorsque les particules inorganiques sont des particules de silice, on peut avantageusement utiliser comme macromonomère un poly(éthylèneglycol) monométhyléther 20 méthacrylate.

Pour déterminer la quantité de macromonomère nécessaire, on peut par exemple mesurer l'isotherme d'adsorption du macromonomère choisi sur la particule inorganique. Si une adsorption est effectivement observée, 25 l'homme de métier pourra effectuer des essais préliminaires en se plaçant à de faibles concentrations, qui sont en général suffisantes afin d'éviter de favoriser la nucléation de particules dans la phase continue au cours de l'étape b), pour déterminer les conditions optimales.

30 La durée requise pour assurer une adsorption complète du macromonomère sur la particule A lors de l'étape a) doit être ajustée en fonction de la nature du macromonomère et de la particule inorganique. Une durée de 24 heures est généralement suffisante.

35 Selon un deuxième mode de réalisation, l'étape a) peut être mise en œuvre par greffage covalent d'un agent de couplage portant une fonction polymérisable  $F_c$  présentant une affinité pour le polymère B.

Lorsque A est un oxyde minéral, l'agent de couplage fixé par greffage covalent peut être choisi parmi les dérivés organométalliques tels que les organosilanes répondant à la formule  $R^1_nSiX_{4-n}$  ( $n=1$  à 3), dans laquelle X est un groupe hydrolysable (par exemple un halogène ou un alkoxyde) et  $R^1$  est un radical comprenant le groupe fonctionnel  $F_c$  précité. Comme exemple d'un tel agent de couplage, on peut citer les allyltrialkoxysilanes. La surface de la particule inorganique est alors modifiée de façon à permettre la fixation des 10 nuclei de polymère en croissance. Dans ce cas, le procédé de modification des particules inorganiques consiste à faire adsorber l'agent de couplage à la surface des particules, puis à chauffer le milieu réactionnel à la température requise pour assurer le greffage covalent du composé par 15 réaction d'hydrolyse-condensation des groupes X avec les groupements silanols de surface. L'excès des divers réactifs peut être éliminé du milieu réactionnel en fin de procédé par dialyse. Les particules ainsi obtenues sont formées par un cœur en matériau inorganique portant à sa surface des 20 substituants organiques qui ont une fonction polymérisable libre. Ce procédé est particulière intéressante lorsque l'oxyde minéral est une silice.

Lorsque A est un métal, l'agent de couplage fixé par greffage covalent peut être choisi parmi les organothiols 25 RSH et les amines RNH<sub>2</sub> dans lesquels R est un substituant portant le groupe fonctionnel  $F_c$  présentant une affinité pour le polymère B ou un précurseur dudit polymère. Comme exemple d'un tel agent de couplage, on peut citer la 4-vinylaniline.

30 Dans un troisième mode de réalisation, les particules inorganiques sont mises en suspension à pH proche de la neutralité de sorte qu'elles sont chargées en surface, en présence d'un composé amphiphile constitué par une partie hydrophobe qui possède un groupe polymérisable et par une 35 tête polaire qui porte une charge opposée à celle de la surface. Les composés amphiphiles peuvent s'adsorber fortement à la surface de la particule inorganique par des interactions électrostatiques. Ces molécules amphiphiles, qui

présentent simultanément un caractère tensioactif (surf-  
tant) et qui sont des monomères, sont connues par l'homme de  
l'art sous le nom de surfmères. Comme exemple de surfmère,  
on peut citer les composés dérivés de styrène sulfonates (à  
5 tête polaire hydrophile chargée négativement) et les  
alkylammonium quaternaires (à tête polaire chargée  
positivement), les deux types de composés étant porteurs  
d'un groupe hydrophobe (tel qu'une longue chaîne alkyle par  
exemple) terminé par une fonction polymérisable. Le bromure  
10 de N,N-diméthyl-N-[11-(p-vinylbenzoyloxy)undecyl] octadecyl-  
ammonium, dont la synthèse est décrite par Jung et al. dans  
Langmuir 2000, 16, 4185-4195), est un cas typique d'ammonium  
quaternaire polymérisable.

Il existe également différents modes de mise en œuvre  
 15 de l'étape b).

Selon une première variante, l'étape b) est effectuée  
 en mettant en contact les particules de matériau inorganique  
 A modifiées obtenues à la fin de l'étape a) avec un monomère  
 précurseur du polymère B en présence d'un initiateur de  
 20 polymérisation, ledit monomère portant des fonctions  $F_B$   
 capables de réagir avec les fonctions  $F_C$ . Ce mode de mise en  
 œuvre est particulièrement préféré.

Selon une deuxième variante, l'étape b) est effectuée  
 en mettant en contact les particules de matériau A obtenues  
 25 à la fin de l'étape a) avec un oligomère du polymère B en  
 présence d'un initiateur de polymérisation.

Dans toutes les variantes, on peut arrêter le processus  
 de polymérisation de l'étape b) en refroidissement le milieu  
 réactionnel jusqu'à la température ambiante, puis en  
 30 dialysant le milieu réactionnel refroidi de façon à éliminer  
 les traces de monomère et d'amorceur qui n'ont pas réagi,  
 ainsi que l'excès d'agent tensioactif.

Les particules dissymétriques obtenues à la fin de  
 l'étape b) peuvent être soumises à un traitement  
 35 supplémentaire visant à modifier les groupements de surface  
 du matériau A non modifiés lors de l'étape b).

Lorsque le précurseur du polymère B est un monomère, il  
 est choisi de préférence parmi les composés ayant un groupe

vinyle qui joue le rôle de fonction polymérisable  $F_B$ . De tels composés répondent par exemple à la formule  $HRC=CHR'$  dans laquelle R et R' ont la signification donnée précédemment. On peut citer en particulier les monomères qui 5 contiennent un groupe vinyle, notamment le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, la vinyl-pyridine, l'acétate de vinyle, ou le propionate de vinyle. On peut également citer les monomères comprenant un groupe acrylique, notamment les esters vinyliques du type méthacrylate de méthyle, acrylate 10 d'éthyle, acrylate de butyle, méthacrylate d'éthylhexyle, acrylonitrile, méthacrylonitrile.

Pour l'obtention d'un matériau organique B réticulé, on utilise un mélange de monomères comprenant un ou plusieurs des monomères ci-dessus, et un monomère réticulant 15 comprenant un second groupe  $F_B$ . Comme exemple de monomères réticulants, on peut citer l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA), le diéthylène glycol diméthacrylate, le méthacrylate de vinyle, le divinylbenzène. La proportion de monomère capable de réticuler par rapport au monomère 20 monofonctionnel est de préférence de 1 à 10% en poids.

Lorsque le précurseur du polymère B est un oligomère, il est choisi de préférence parmi les polymères ou copolymères obtenus à partir d'un monomère tel que défini ci-dessus, ou à partir d'un mélange de monomères comprenant 25 éventuellement un monomère réticulant.

On utilise de préférence comme solvant, l'eau ou un mélange eau-alcool (de préférence l'éthanol) dans des proportions eau/alcool entre 100/0 et 50/50.

L'agent tensio-actif permet d'effectuer la réaction en 30 émulsion ou en miniémulsion. Il peut être choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques ou non ioniques. Pour les agents tensioactifs non ioniques, on peut utiliser par exemple les alkylphénols polyoxyéthylénés. Comme agent tensio-actif anionique, on peut utiliser par 35 exemple un alkyl benzène sulfonate ou un alkyl sulfonate. Lorsque la polymérisation est effectuée en dispersion, on ajoute au milieu réactionnel un stabilisant stérique tel qu'une poly(N-vinylpyrrolidone) ou l'hydroxypropylcellulose.

Certains de ces composés ont été cités comme agent de couplage et remplissent par conséquent une double fonction.

La forme des particules dissymétriques obtenues à la fin de l'étape b) dépend d'une part de la forme des particules inorganiques initiales et d'autre part de la durée de l'étape b). Lorsque les particules inorganiques ont une forme sphérique, les particules dissymétriques obtenues ont une forme comportant deux parties sphériques. Pour une faible durée de l'étape b), la partie inorganique est plus importante que la partie organique. Lorsque la durée de l'étape b) augmente, la taille des deux parties devient égale et on obtient d'abord une forme en "haltère", puis une forme en bonhomme de neige dans laquelle la partie inorganique est plus petite que la partie organique.

Les particules dissymétriques obtenues par le procédé de l'invention peuvent être modifiées par réaction des fonctions actives présentes sur la partie organique ou sur la partie minérale.

Les particules de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreux domaines techniques. Une modification appropriée de leur caractère amphiphile en fonction de leur caractéristique chimique, et le choix d'une taille particulière permettent de stabiliser de nombreuses émulsions "huile/eau". Ainsi, les particules pourraient être utiles notamment dans l'industrie des peintures.

La présente invention est décrite plus en détail par les exemples suivants qui sont donnés à titre d'illustration et auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Dans tous les exemples, on a utilisé comme particules inorganiques initiales, des particules de silice d'environ 100 nanomètres de diamètre, préparées par un procédé sol-gel, dit "procédé Stöber", de la manière suivante.

On a préparé une solution hydroalcoolique basique en ajoutant 75 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque à pourcentage massique moyen de 29% en ammoniac à un 1 L d'éthanol. Après homogénéisation, on a ajouté 30 mL de tétraéthoxysilane en tant que précurseur de silice, et on a

laissé le milieu réactionnel pendant 12 heures, sous agitation modérée et en contrôlant la température.

La préparation a été effectuée à différentes températures, toutes les autres conditions étant restées inchangées.

5 On a ainsi obtenu, dans chaque cas, environ 8 g de silice. Le diamètre des particules obtenues ( $\Phi$ ), en fonction de la température (T) de la réaction, est donné dans le tableau 1.

Tableau 1

T	$\Phi$
25°C	200 nm
50°C	100 nm
70°C	50 nm

Après la fin de la synthèse, les excès de réactifs ont 10 été éliminés par des dialyses successives dans des sacs de dialyse immergés dans de l'eau distillée de façon à échanger le solvant éthanol contre de l'eau. Les sacs de dialyse sont constitués par une membrane en cellulose régénérée. La dialyse est considérée comme terminée lorsque le pH de l'eau 15 à l'extérieur de la membrane se rapproche de la neutralité (entre 7 et 8). La suspension obtenue a été concentrée en immergeant le sac de dialyse dans une solution aqueuse concentrée contenant environ  $200 \text{ g.L}^{-1}$  de Poly Ethylène Glycol ( $35000 \text{ g.mol}^{-1}$ ). On a ensuite déterminé la 20 concentration de silice dans la suspension en mesurant la masse d'un extrait sec.

Les exemples 1 à 3 illustrent la modification de la surface des particules inorganiques initiales, conformément à la première étape du procédé de l'invention.

25 Les exemples 4 et 5 illustrent la préparation de particules dissymétriques, à partir des particules de silice dont la surface a été modifiée.

Exemple 1Modification de la surface des particules de silice par adsorption d'un macromonomère

La surface des particules de silice initiales a été modifiée de la manière suivante, à partir de suspensions des particules ayant les concentrations respectives indiquées dans le tableau ci-dessous.

Taille de la silice (nm)	Concentration en silice (g.L <sup>-1</sup> )
50	1,25
100	10
200	80

A la suspension aqueuse de particules de silice colloïdale, on a ajoutée une solution aqueuse de poly(éthylèneglycol) monométhyléther méthacrylate (qui est une macromolécule possédant une chaîne hydrophile terminée par une fonction polymérisable), dans des proportions telles que la quantité de macromonomère soit proche de 2 mg par m<sup>2</sup> de silice (étant rappelé que la surface d'une particule de silice est prise égale à  $4\pi r^2$ , r étant le rayon moyen de la particule). Après agitation du mélange pendant 24 heures, le degré d'adsorption de la macromolécule sur la silice a été considéré comme satisfaisant. Une dialyse a été effectuée dans les conditions mentionnées ci-dessus.

Exemple 2Modification de la surface des particules de silice par greffage d'un trialkoxysilane fonctionnel

On a effectué un essai pour chaque suspension de particules obtenue avant dialyse dans l'exemple 1.

A chaque suspension de silice, on a ajouté un large excès d'allyltriméthoxysilane (environ 5,6 µL par m<sup>2</sup> de surface de silice), après avoir ramené le milieu réactionnel à température ambiante. On a laissé le milieu réactionnel au repos pendant 12 heures pour que le composé s'adsorbe à la surface des particules, puis on a porté le réacteur à 100°C

afin d'assurer le greffage covalent du composé par réaction d'hydrolyse-condensation des groupes méthoxy avec les groupements silanol de la surface des particules de silice. Ensuite, on a soumis la suspension de particules modifiées obtenues, à une dialyse.

#### Exemple 3

##### Modification de la surface des particules de silice par un surfmère

On a effectué un essai pour chaque suspension de particules obtenue dans l'exemple 1 avant dialyse.

A chaque suspension de silice à pH neutre, on a ajouté 0,066 µmoles (soit 45,2 µg) par m<sup>2</sup> de silice de bromure de N,N-diméthyl-N-[11-(p-vinylbenzoyloxy)undecyl] octadecyl-ammonium synthétisé au préalable selon le procédé décrit par Jung et al. (*Langmuir* 2000, 16, 4185-4195). Après adsorption pendant 12 heures, les excès de réactifs ont été éliminés par dialyse.

#### Exemple 4

##### Synthèse des nodules de polymère.

Des particules de silice modifiées en surface obtenues selon le procédé des exemples 1 à 3 ont été modifiées par fixation d'un nodule de polystyrène de la manière suivante :

- à 100 mL d'une suspension de particules modifiées à la concentration de 10 g.L<sup>-1</sup>, on a ajouté un tensioactif non ionique (0,3 g dilués dans 2 mL d'eau distillée) de type Poly Ethylène Glycol nonylphénol éther, de sorte que la concentration en tensioactif (3 g.L<sup>-1</sup>) soit supérieure à la Concentration Micellaire Critique dudit tensioactif ;

- on a ajouté du styrène monomère (10 g, soit 11 mL), de sorte que sa concentration soit de 100 g.L<sup>-1</sup> et a agité vigoureusement le mélange afin d'assurer l'homogénéité du milieu réactionnel ;

- on a dégazé la suspension par circulation d'un courant d'azote et montée progressivement la température jusqu'à 70°C, qui est la condition standard pour la polymérisation du styrène ;

— lorsque l'équilibre thermique a été atteint, au bout de quinze minutes environ, on a ajouté un amorceur radicalaire, le persulfate de sodium, à raison de 0,5% en masse de monomère, (0,05 g dilués dans 2 mL d'eau distillée) 5 afin d'initier la réaction de polymérisation. Après homogénéisation, l'agitation est ramenée à 300 tours.min<sup>-1</sup>,

— après une durée  $t$ , on a ramené le milieu réactionnel à température ambiante, puis on a effectué une dialyse dans les conditions décrites précédemment pour 10 éliminer les traces de monomère et d'amorceur n'ayant pas réagi ainsi que l'excès de tensioactif.

Les particules dissymétriques obtenues ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission.

La figure 1 représente une micrographie des particules 15 dissymétriques obtenues à partir des particules de silice modifiées selon l'exemple 1 et traitées par le styrène pendant une durée de 45 min. Les particules dissymétriques ont une forme en "haltère" avec une partie silice (en gris foncé) et une partie polymère (en gris plus clair) chacune 20 de forme sphérique et d'une taille voisine de 100 nm.

La figure 2 représente une micrographie des particules dissymétriques obtenues à partir des particules de silice modifiées selon l'exemple 1 et traitées par le styrène pendant une durée de 60 min. Les particules dissymétriques 25 ont une forme en "bonhomme de neige" dans laquelle la partie polymère a une taille supérieure à celle de la partie silice qui reste celle des particules de silice d'origine, à savoir 100 nm.

#### Exemple 5

30 On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 4, à l'aide de particules obtenues selon l'exemple 1, mais en remplaçant le styrène par un mélange de styrène et de divinylbenzène. Au cours d'un premier essai, on a utilisé un mélange constitué par 9,9 g de styrène et 0,1 g de divinylbenzène. Au cours d'un second essai, on a utilisé un mélange 35 constitué par 9,8 g de styrène et 0,2 g de divinylbenzène.

Les nodules de polymère fixés sur les particules de silice dans les deux cas sont constitués par un polystyrène réticulé.

La figure 3 représente une micrographie des particules dissymétriques obtenues. Elles ont une forme en "bonhomme de neige" dans laquelle la partie polymère (gris clair) a une taille supérieure à celle de la partie silice (gris foncé) qui reste celle des particules de silice d'origine.

Revendications

1. Particules dissymétriques de dimensions nanométriques ou mésoscopiques, ayant une partie inorganique constituée par un matériau A et une partie organique 5 constituée par un matériau B, caractérisées en ce que :

- le matériau inorganique A est un oxyde métallique, un métal ou un chalcogénure métallique ;
- le matériau organique B est un polymère constitué par des unités récurrentes dérivées d'un composé vinylique ;
- 10 - la partie organique présente une forme substantiellement sphérique ;
- les deux parties sont liées par des interactions physico-chimiques ou covalentes ;
- la dimension de chacune des parties est entre 5 nm et 15 1 µm, de préférence entre 50 nm et 250 nm.

2. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que leurs dimensions sont comprises entre 1 nm et 100 nm ou entre 100 nm et 1 µm.

3. Particules selon la revendication 1, caractérisées 20 en ce que le matériau inorganique A est un oxyde, un métal ou un chalcogénure.

4. Particules selon la revendication 3, caractérisées en ce que l'oxyde est choisi parmi la silice, les oxydes de fer, les aluminosilicates, le dioxyde de titane et 25 l'alumine.

5. Particules selon la revendication 3, caractérisées en ce que le métal est choisi parmi les métaux stables en milieu aqueux.

6. Particules selon la revendication 3, caractérisées 30 en ce que le chalcogénure est choisi parmi le sulfure de cadmium, le sulfure d'or, le sulfure d'argent, le sulfure de plomb, le sélénure de cadmium, le sélénure d'or, le sélénure d'argent et le sélénure de plomb.

7. Particules selon la revendication 1, caractérisées 35 en ce que le matériau inorganique porte un groupe organique.

8. Particules selon la revendication 7, caractérisées en ce que le groupe organique est choisi parmi les groupes alkyles, les fonctions amine, thiol ou nitrile.

9. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que le polymère comprend des unités récurrentes -CR=CR'-, identiques ou différentes, dans lesquelles :

- R représente H ou un groupe alkyle
- R' représente H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un alkénylaryle, un groupe pyridyle, un groupe nitrile, un groupe -COOR" ou un groupe -OC(O)R" dans lesquels R" est H, un alkyle ou un alkényle.

10. Particules selon la revendication 9, caractérisées en ce que le groupe alkyle ou le groupe aryle porte un groupe fonctionnel.

11. Particules selon la revendication 9, caractérisées en ce que le polymère est réticulé ou non réticulé.

12. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que la partie inorganique a une forme de sphère.

13. Particules selon la revendication 12, caractérisées en ce qu'elles ont une forme d'haltère, les parties organique et inorganique ayant sensiblement la même dimension.

14. Particules selon la revendication 12, caractérisées en ce qu'elles ont une forme de bonhomme de neige, la partie inorganique ayant une dimension nettement différente de la partie organique.

15. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que la partie inorganique a une forme d'ellipse, de disque, de plaquette ou de bâtonnet.

16. Procédé de préparation de particules dissymétriques selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) au cours d'une première étape, on modifie la surface de particules constituées par le matériau inorganique A à l'aide d'un agent de couplage C qui comprend une fonction Fc qui présente une affinité pour le polymère B ;

b) au cours d'une deuxième étape, on met en contact les particules inorganiques modifiées obtenues à la fin de l'étape a) avec le ou les précurseurs du polymère B, en

présence d'un amorceur radicalaire et d'un agent tensioactif en solution dans un solvant, dans des proportions qui correspondent à un rapport 1/1 entre le nombre de particules inorganiques et le nombre de nodules de polymère souhaité.

5 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on extrait les particules du milieu réactionnel par évaporation du solvant ou par lyophilisation.

18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que les particules inorganiques initiales sont utilisées 10 pour l'étape a) sous forme d'une suspension colloïdale dont le taux de matière solide est entre 2 et 35% et dont le pH est ajusté de façon à permettre l'interaction avec l'agent de couplage C.

19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en 15 ce que les particules inorganiques sont des particules de silice ayant un diamètre d'environ 100 nm.

20. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la fonction Fc est un groupe vinyle, un groupe allyle ou un groupe méthacrylate.

21. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape a) en mettant en contact les particules inorganiques avec un macromonomère constitué par une macromolécule possédant une chaîne hydrophile terminée par une fonction polymérisable Fc, et on maintient le milieu 25 réactionnel sous agitation.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le macromonomère est choisi parmi les poly(oxyde d'éthylène), les hydroxycelluloses, les poly(vinyl-pyrrolidone), les poly(acide acrylique) et les poly(alcool 30 polyvinylique), lesdits composés portant la fonction Fc.

23. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape a) par greffage covalent d'un agent de couplage portant une fonction polymérisable Fc.

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en 35 ce que la partie inorganique A est un oxyde minéral et l'agent de couplage est choisi parmi les organosilanes répondant à la formule  $R^1_nSiX_{4-n}$  (n=1 à 3), dans laquelle X est un groupe hydrolysable et  $R^1$  est un radical comprenant

le groupe fonctionnel  $F_c$ .

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'agent de couplage est un allyltrialkoxysilane.

26. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que la particule inorganique A est en métal, et l'agent de couplage est choisi parmi les organothiols  $R^1SH$  et les amines  $R^1NH_2$  dans lesquels  $R^1$  est un substituant portant le groupe fonctionnel  $F_c$ .

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que l'agent de couplage est la 4-vinylaniline.

28. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape a) en mettant les particules inorganiques en suspension à pH proche de la neutralité, et en ajoutant un composé amphiphile constitué par une partie hydrophobe qui possède un groupe polymérisable et par une tête polaire qui porte une charge opposée à celle de la surface des particules.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que les molécules amphiphiles sont choisies parmi les composés dérivés de styrène sulfonates et les alkylammonium quaternaires, les deux types de composés étant porteurs d'un groupe hydrophobe.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que la molécule amphiphile est le bromure de N,N-di-méthyl-N-[11-(p-vinylbenzoyloxy)undecyl] octadecyl-ammonium.

31. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape b) est effectuée en mettant en contact les particules de matériau inorganique A modifiées obtenues à la fin de l'étape a) avec un monomère précurseur du polymère B en présence d'un initiateur de polymérisation, ledit monomère portant des fonctions  $F_B$  capables de réagir avec les fonctions  $F_c$ .

32. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape b) est effectuée en mettant en contact les particules de matériau A obtenues à la fin de l'étape a) avec un oligomère du polymère B en présence d'un initiateur de polymérisation.

33. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en

ce que les particules dissymétriques obtenues à la fin de l'étape b) peuvent être soumises à un traitement supplémentaire visant à modifier les groupements de surface du matériau A non modifiés lors de l'étape b).

5 34. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que le précurseur monomère est choisi parmi les composés ayant un groupe vinyle qui joue le rôle de fonction polymérisable  $F_B$ .

10 35. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce que le monomère répond à la formule  $HRC=CHR'$  dans laquelle :

- R représente H ou un groupe alkyle
- R' représente H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un alkénylaryle, un groupe pyridyle, un 15 groupe nitrile, un groupe  $-COOR''$  ou un groupe  $-OC(O)R''$  dans lesquels R'' est H, un alkyle ou un alkényle.

20 36. Procédé selon la revendication 35, caractérisé en ce que le monomère est choisi parmi le styrène, l' $\alpha$ -méthyl-styrène, la vinyl-pyridine, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate d'éthylhexyle, l'acrylonitrile, et le méthacrylonitrile.

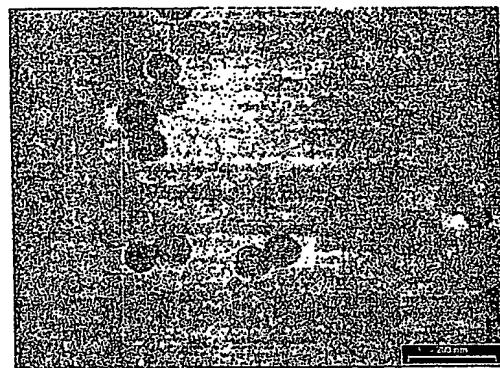
25 37. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange comprenant un ou plusieurs monomères possédant un groupe  $F_B$ , et un monomère comprenant un second groupe  $F_B$ .

30 38. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que l'oligomère est choisi parmi les polymères ou copolymères obtenus à partir de monomères ayant un groupe vinyle qui joue le rôle de fonction polymérisable  $F_B$  et portant éventuellement une fonction à caractère réticulant.

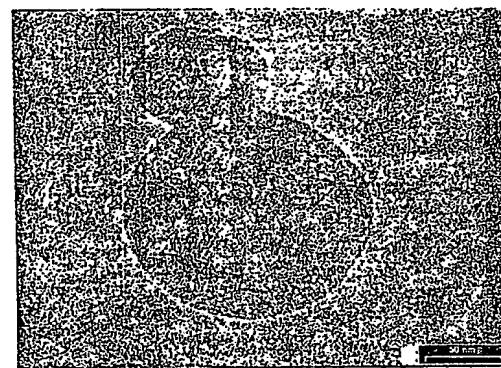
35 39. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau et les mélanges eau-alcool dans des proportions eau/alcool entre 100/0 et 50/50.

40. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif est choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques ou non ioniques.

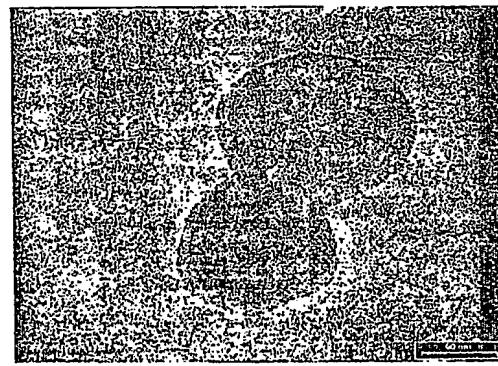
**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet Imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier ( facultatif )	B0453FR																																																																						
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0213800																																																																						
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)																																																																							
Particules dissymétriques de taille nanométrique ou mésoscopique, et leur procédé de préparation.																																																																							
LE(S) DEMANDEUR(S) :																																																																							
Centre National de la Recherche Scientifique 3, rue Michel Ange 75016 PARIS	Université Paul Sabatier 118 route de Narbonne 31062 TOULOUSE	CPE Lyon Formation Continue et Recherche 43 bd du 11 novembre 1918 69100 VILLEURBANNE																																																																					
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).																																																																							
<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Nom</td> <td>RECOLUSA</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Stéphane</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>Résidence Campus Haut Brion, Appt 141, Bât. C 64bis, avenue Phénix Haut Brion</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>33600 PESSAC</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance ( facultatif )</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <table border="1"> <tr> <td colspan="2">Nom</td> <td>PONCET-LEGRAND</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Céline</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>Résidence Parc des Arceaux, Bât. B2 29, rue Calvin</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>34080 MONTPELLIER</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance ( facultatif )</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <table border="1"> <tr> <td colspan="2">Nom</td> <td>RAVAIN</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Serge</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>8, avenue Saint Nicolas</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>33610 CESTAS</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance ( facultatif )</td> </tr> <tr> <td colspan="2">DATE ET SIGNATURE(S)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">DU (DES) DEMANDEUR(S)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">OU DU MANDATAIRE</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">(Nom et qualité du signataire)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Le 04/11/2002</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Yvette SUBUR</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">CPI 92-1232</td> <td></td> </tr> </table> </td> </tr> </table> </td> </tr> </table>			Nom		RECOLUSA	Prénoms		Stéphane	Adresse	Rue	Résidence Campus Haut Brion, Appt 141, Bât. C 64bis, avenue Phénix Haut Brion	Code postal et ville	33600 PESSAC	Société d'appartenance ( facultatif )			<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Nom</td> <td>PONCET-LEGRAND</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Céline</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>Résidence Parc des Arceaux, Bât. B2 29, rue Calvin</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>34080 MONTPELLIER</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance ( facultatif )</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <table border="1"> <tr> <td colspan="2">Nom</td> <td>RAVAIN</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Serge</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>8, avenue Saint Nicolas</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>33610 CESTAS</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance ( facultatif )</td> </tr> <tr> <td colspan="2">DATE ET SIGNATURE(S)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">DU (DES) DEMANDEUR(S)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">OU DU MANDATAIRE</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">(Nom et qualité du signataire)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Le 04/11/2002</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Yvette SUBUR</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">CPI 92-1232</td> <td></td> </tr> </table> </td> </tr> </table>			Nom		PONCET-LEGRAND	Prénoms		Céline	Adresse	Rue	Résidence Parc des Arceaux, Bât. B2 29, rue Calvin	Code postal et ville	34080 MONTPELLIER	Société d'appartenance ( facultatif )			<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Nom</td> <td>RAVAIN</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Serge</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>8, avenue Saint Nicolas</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>33610 CESTAS</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance ( facultatif )</td> </tr> <tr> <td colspan="2">DATE ET SIGNATURE(S)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">DU (DES) DEMANDEUR(S)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">OU DU MANDATAIRE</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">(Nom et qualité du signataire)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Le 04/11/2002</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Yvette SUBUR</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">CPI 92-1232</td> <td></td> </tr> </table>			Nom		RAVAIN	Prénoms		Serge	Adresse	Rue	8, avenue Saint Nicolas	Code postal et ville	33610 CESTAS	Société d'appartenance ( facultatif )			DATE ET SIGNATURE(S)			DU (DES) DEMANDEUR(S)			OU DU MANDATAIRE			(Nom et qualité du signataire)			Le 04/11/2002			Yvette SUBUR			CPI 92-1232		
Nom		RECOLUSA																																																																					
Prénoms		Stéphane																																																																					
Adresse	Rue	Résidence Campus Haut Brion, Appt 141, Bât. C 64bis, avenue Phénix Haut Brion																																																																					
	Code postal et ville	33600 PESSAC																																																																					
Société d'appartenance ( facultatif )																																																																							
<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Nom</td> <td>PONCET-LEGRAND</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Céline</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>Résidence Parc des Arceaux, Bât. B2 29, rue Calvin</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>34080 MONTPELLIER</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance ( facultatif )</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <table border="1"> <tr> <td colspan="2">Nom</td> <td>RAVAIN</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Serge</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>8, avenue Saint Nicolas</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>33610 CESTAS</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance ( facultatif )</td> </tr> <tr> <td colspan="2">DATE ET SIGNATURE(S)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">DU (DES) DEMANDEUR(S)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">OU DU MANDATAIRE</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">(Nom et qualité du signataire)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Le 04/11/2002</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Yvette SUBUR</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">CPI 92-1232</td> <td></td> </tr> </table> </td> </tr> </table>			Nom		PONCET-LEGRAND	Prénoms		Céline	Adresse	Rue	Résidence Parc des Arceaux, Bât. B2 29, rue Calvin	Code postal et ville	34080 MONTPELLIER	Société d'appartenance ( facultatif )			<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Nom</td> <td>RAVAIN</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Serge</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>8, avenue Saint Nicolas</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>33610 CESTAS</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance ( facultatif )</td> </tr> <tr> <td colspan="2">DATE ET SIGNATURE(S)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">DU (DES) DEMANDEUR(S)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">OU DU MANDATAIRE</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">(Nom et qualité du signataire)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Le 04/11/2002</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Yvette SUBUR</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">CPI 92-1232</td> <td></td> </tr> </table>			Nom		RAVAIN	Prénoms		Serge	Adresse	Rue	8, avenue Saint Nicolas	Code postal et ville	33610 CESTAS	Société d'appartenance ( facultatif )			DATE ET SIGNATURE(S)			DU (DES) DEMANDEUR(S)			OU DU MANDATAIRE			(Nom et qualité du signataire)			Le 04/11/2002			Yvette SUBUR			CPI 92-1232																			
Nom		PONCET-LEGRAND																																																																					
Prénoms		Céline																																																																					
Adresse	Rue	Résidence Parc des Arceaux, Bât. B2 29, rue Calvin																																																																					
	Code postal et ville	34080 MONTPELLIER																																																																					
Société d'appartenance ( facultatif )																																																																							
<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Nom</td> <td>RAVAIN</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Serge</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>8, avenue Saint Nicolas</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>33610 CESTAS</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance ( facultatif )</td> </tr> <tr> <td colspan="2">DATE ET SIGNATURE(S)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">DU (DES) DEMANDEUR(S)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">OU DU MANDATAIRE</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">(Nom et qualité du signataire)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Le 04/11/2002</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Yvette SUBUR</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">CPI 92-1232</td> <td></td> </tr> </table>			Nom		RAVAIN	Prénoms		Serge	Adresse	Rue	8, avenue Saint Nicolas	Code postal et ville	33610 CESTAS	Société d'appartenance ( facultatif )			DATE ET SIGNATURE(S)			DU (DES) DEMANDEUR(S)			OU DU MANDATAIRE			(Nom et qualité du signataire)			Le 04/11/2002			Yvette SUBUR			CPI 92-1232																																				
Nom		RAVAIN																																																																					
Prénoms		Serge																																																																					
Adresse	Rue	8, avenue Saint Nicolas																																																																					
	Code postal et ville	33610 CESTAS																																																																					
Société d'appartenance ( facultatif )																																																																							
DATE ET SIGNATURE(S)																																																																							
DU (DES) DEMANDEUR(S)																																																																							
OU DU MANDATAIRE																																																																							
(Nom et qualité du signataire)																																																																							
Le 04/11/2002																																																																							
Yvette SUBUR																																																																							
CPI 92-1232																																																																							

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION**

**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.. / 2..**

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	B0453FR																																																													
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0213800																																																													
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Particules dissymétriques de taille nanométrique ou mésoscopique, et leur procédé de préparation.																																																														
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>																																																														
Centre National de la Recherche Scientifique 3, rue Michel Ange 75016 PARIS	Université Paul Sabatier 118 route de Narbonne 31062 TOULOUSE	CPE Lyon Formation Continue et Recherche 43 bd du 11 novembre 1918 69100 VILLEURBANNE																																																												
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).																																																														
<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">DUGUET</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Etienne</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">1, rue Paul Langevin</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>33130</td> <td>BEGLES</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">BOURGEAT-LAMI</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Elodie</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">19, impasse du Richaud</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>01120</td> <td>NIEVROZ</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">MINGOTAUD</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Christophe</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">96, rue de Limayrac</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>31500</td> <td>TOULOUSE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b> </td> </tr> <tr> <td colspan="3">           Le 04/11/2002            Yvette SUEUR            CPI 92-1232         </td> </tr> </table> </td> </tr> </table> </td> </tr> </table>			Nom	DUGUET		Prénoms	Etienne		Adresse	Rue	1, rue Paul Langevin		Code postal et ville	33130	BEGLES	Société d'appartenance (facultatif)			<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">BOURGEAT-LAMI</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Elodie</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">19, impasse du Richaud</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>01120</td> <td>NIEVROZ</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">MINGOTAUD</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Christophe</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">96, rue de Limayrac</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>31500</td> <td>TOULOUSE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b> </td> </tr> <tr> <td colspan="3">           Le 04/11/2002            Yvette SUEUR            CPI 92-1232         </td> </tr> </table> </td> </tr> </table>			Nom	BOURGEAT-LAMI		Prénoms	Elodie		Adresse	Rue	19, impasse du Richaud		Code postal et ville	01120	NIEVROZ	Société d'appartenance (facultatif)			<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">MINGOTAUD</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Christophe</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">96, rue de Limayrac</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>31500</td> <td>TOULOUSE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b> </td> </tr> <tr> <td colspan="3">           Le 04/11/2002            Yvette SUEUR            CPI 92-1232         </td> </tr> </table>			Nom	MINGOTAUD		Prénoms	Christophe		Adresse	Rue	96, rue de Limayrac		Code postal et ville	31500	TOULOUSE	Société d'appartenance (facultatif)			<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>			Le 04/11/2002 Yvette SUEUR CPI 92-1232		
Nom	DUGUET																																																													
Prénoms	Etienne																																																													
Adresse	Rue	1, rue Paul Langevin																																																												
	Code postal et ville	33130	BEGLES																																																											
Société d'appartenance (facultatif)																																																														
<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">BOURGEAT-LAMI</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Elodie</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">19, impasse du Richaud</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>01120</td> <td>NIEVROZ</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">MINGOTAUD</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Christophe</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">96, rue de Limayrac</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>31500</td> <td>TOULOUSE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b> </td> </tr> <tr> <td colspan="3">           Le 04/11/2002            Yvette SUEUR            CPI 92-1232         </td> </tr> </table> </td> </tr> </table>			Nom	BOURGEAT-LAMI		Prénoms	Elodie		Adresse	Rue	19, impasse du Richaud		Code postal et ville	01120	NIEVROZ	Société d'appartenance (facultatif)			<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">MINGOTAUD</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Christophe</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">96, rue de Limayrac</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>31500</td> <td>TOULOUSE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b> </td> </tr> <tr> <td colspan="3">           Le 04/11/2002            Yvette SUEUR            CPI 92-1232         </td> </tr> </table>			Nom	MINGOTAUD		Prénoms	Christophe		Adresse	Rue	96, rue de Limayrac		Code postal et ville	31500	TOULOUSE	Société d'appartenance (facultatif)			<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>			Le 04/11/2002 Yvette SUEUR CPI 92-1232																					
Nom	BOURGEAT-LAMI																																																													
Prénoms	Elodie																																																													
Adresse	Rue	19, impasse du Richaud																																																												
	Code postal et ville	01120	NIEVROZ																																																											
Société d'appartenance (facultatif)																																																														
<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">MINGOTAUD</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Christophe</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">96, rue de Limayrac</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>31500</td> <td>TOULOUSE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b> </td> </tr> <tr> <td colspan="3">           Le 04/11/2002            Yvette SUEUR            CPI 92-1232         </td> </tr> </table>			Nom	MINGOTAUD		Prénoms	Christophe		Adresse	Rue	96, rue de Limayrac		Code postal et ville	31500	TOULOUSE	Société d'appartenance (facultatif)			<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>			Le 04/11/2002 Yvette SUEUR CPI 92-1232																																								
Nom	MINGOTAUD																																																													
Prénoms	Christophe																																																													
Adresse	Rue	96, rue de Limayrac																																																												
	Code postal et ville	31500	TOULOUSE																																																											
Société d'appartenance (facultatif)																																																														
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>																																																														
Le 04/11/2002 Yvette SUEUR CPI 92-1232																																																														